

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327765

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

| | |
|-------------|------------|
| (51)Int.Cl. | C08G 64/06 |
| | C08G 64/14 |
| | C08G 64/16 |
| | C08G 64/24 |
| | C08G 64/30 |
| | G02B 1/04 |
| | G11B 7/24 |

(21)Application number : 11-140134

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 20.05.1999

(72)Inventor : NAKATANI HIDEKAZU
KANAKAWA TATSUYA
MASUMOTO MITSUHIKO
HONDA NORIAKI

(54) MOLDING MATERIAL FOR PHOTORECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a molding material for a photorecording medium which is excellent in moldability and low birefringence.

SOLUTION: This molding material for a photorecording medium is made of a polycarbonate obtained by reacting 6,6'-dihydroxy-3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spiroindane, 4,4'-[1,3-phenylene(1-methylethylidene)]bisphenol and a compound having three or more phenolic hydroxyl groups with a carbonate-forming compound and having a limiting viscosity of 0.3-0.5 dL/g.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-327765

(P2000-327765A)

(43)公開日 平成12年11月28日(2000.11.28)

| (51)Int.Cl.' | 識別記号 | F I | キーワード(参考) | |
|--------------|-------|---------|-----------|-----------|
| C 0 8 G | 64/06 | C 0 8 G | 64/06 | 4 J 0 2 9 |
| | 64/14 | | 64/14 | 5 D 0 2 9 |
| | 64/16 | | 64/16 | |
| | 64/24 | | 64/24 | |
| | 64/30 | | 64/30 | |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-140134

(22)出願日 平成11年5月20日(1999.5.20)

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 中谷 秀和

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72)発明者 金川 達也

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

(72)発明者 増本 光彦

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦斯化学株式会社大阪工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体用成形材料

(57)【要約】

【課題】 成形性および低複屈折性に優れた光記録媒体用成形材料を提供する。

【解決手段】 ①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、炭酸エステル形成化合物とを反応させてなる極限粘度が0.3~0.5 dl/gであるポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、炭酸エステル形成化合物とを反応させてなる極限粘度が0.3～0.5 dl/gであることを特徴とするポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料。

【請求項2】 ①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンと、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールとの使用モル割合が、1:9～9:1である請求項1記載の光記録媒体用成形材料。

【請求項3】 ①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンと、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールの合計100モル部に対して、③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物を、0.2～3.0モル部添加してなる請求項1記載の光記録媒体用成形材料。

【請求項4】 ③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物が、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、及び2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2,6-ジメチル-3-ヘプテンからなる群より選択された少なくとも1種類である請求項1記載の光記録媒体用成形材料。

【請求項5】 アルカリ水溶液と有機溶媒存在下で、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物に、ホスゲンを吹き込んだ後、第4級アンモニウム塩を添加し重縮合反応を開始させ、次に分子量調節剤となる一価フェノールを添加し、更に3級アミン重合触媒を添加し、重縮合を促進せしめることを特徴とする請求項1記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【請求項6】 分子量調節剤と3級アミンを同時に添加する請求項5記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【請求項7】 第4級アンモニウム塩が、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドまたはトリメチルベンジルアンモニウムクロライドである請求項5記載の光記録媒体用成形材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンパクトディスク、レーザーディスク、光カード、MOディスクなどの光記録媒体を製造するのに好適な成形性とともに複屈折の低減されたポリカーボネート樹脂光記録媒体用成形材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ビスフェノールA型ポリカーボネートは、その透明性、耐熱性、耐加水分解性、寸法安定性などの特徴を生かして、最近では光ディスク用基盤材料として広く用いられるようになった。しかしながら、光ディスク用にポリカーボネートを用いる場合いくつかの問題点があった。

【0003】光ディスク基盤としての性能のうち、情報読み取り、書き込みに用いられるレーザー光線を実質的に弱めてしまう複屈折は最も重要な問題であり、複屈折が大きい材料ではエラーが増加し、記録媒体としての信頼性が劣ってしまう。

【0004】これらの複屈折低減を目的とした様々なポリカーボネート樹脂材料が開発されている。(特開昭60-215020, 特開昭62-181115)しかしながら、近年、高密度化が進む光ディスク分野において、これらの材料では複屈折対策は十分とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、優れた成形性と低複屈折性を両立した光記録媒体用成形材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のビスフェノール類より誘導された分岐化ポリカーボネート樹脂は、低複屈折性と良好な成形性を兼ね備えた良質の光記録媒体成形材料となることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、炭酸エステル形成化合物とを反応させてなる極限粘度が0.3～0.5 dl/gであるポリカーボネートからなる光記録媒体用成形材料である。

【0008】炭酸エステル形成化合物としては、例えばホスゲンや、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート、ジ-n-フチルカーボネートなどのビスアリールカーボネートが挙げられる。これらの化合物は2種類以上併用して使用することも可能である。

【0009】本発明のポリカーボネートは、ビスフェノールA〔2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〕からポリカーボネートを製造する際に用いられている公知の方法、例えばビスフェノール類とホスゲンとの直接反応(ホスゲン法)、あるいはビスフェノール類とビスアリールカーボネートとのエステル交換反応(エステル

交換法)などの方法を採用することができる。

【0010】前者のホスゲン法においては、通常酸結合剤および溶媒の存在下において、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、ホスゲンとを反応させる。酸結合剤としては、例えばピリジンや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などが用いられる。また、溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、キシレンなどが用いられる。さらに、縮重合反応を促進するために、トリエチルアミンのような3級アミン触媒および第4級アンモニウム塩などの触媒が使用される。また、重合度調節には、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール等で表されるフェノール類等一官能基化合物を分子量調節剤として加える。更に、所望に応じ亜硫酸ナトリウム、ハイドロサルファイトなどの酸化防止剤を少量添加してもよい。反応は、通常0~150℃、好ましくは5~40℃の範囲とするのが適当である。反応時間は反応温度によって左右されるが、通常5分~10時間、好ましくは10分~2時間である。また、反応中は、反応系のpHを10以上に保持することが望ましい。

【0011】一方、後者のエステル交換法においては、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール、及び③3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、ビスアリールカーボネートとを混合し、減圧下で高温において反応させる。この時、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール類等の一官能基化合物を分子量調節剤として加えてもよい。反応は通常150~350℃、好ましくは200~300℃の範囲の温度において行われ、また減圧度は最終的には1mmHg以下にすることが好ましく、エステル交換反応により生成した該ビスアリールカーボネートから由来するフェノール類を系外へ除去させる。反応時間は反応温度や減圧度などによって左右されるが、通常1~6時間程度である。反応は窒素やアルゴンなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましく、また、所望に応じ、酸化防止剤を添加して反応を行ってもよい。

【0012】ホスゲン法とエステル交換法では、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン、及び②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールの反応性を考慮した場合、ホスゲン法の方が好ましい。

【0013】更に、本発明の分子量調節剤としては、一価フェノール類が好ましく、具体的には、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デカニルフェノール、テトラデカニルフェノール、ヘプタデカニルフェノール、オクタデカニルフェノール等の長鎖ア

ルキル置換フェノール；ヒドロキシ安息香酸ブチル、ヒドロキシ安息香酸オクチル、ヒドロキシ安息香酸ノニル、ヒドロキシ安息香酸デカニル、ヒドロキシ安息香酸ヘプタデカニル等のヒドロキシ安息香酸長鎖アルキルエステル；ブトキシフェノール、オクチルオキシフェノール、ノニルオキシフェノール、デカニルオキシフェノール、テトラデカニルオキシフェノール、ヘプタデカニルオキシフェノール、オクタデカニルオキシフェノール等の長鎖アルキルオキシフェノール類が例示される。

【0014】本発明においてホスゲン法を採用する場合は、ホスゲン吹き込み終了後に反応を効率よく行うため第4級アンモニウム塩を少量添加することが好ましい。具体的には、テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラ-n-ブチルアンモニウムアイオダイドなどが例示される。これらのうちトリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライドが好ましい。この第4級アンモニウム塩は、使用される全ビスフェノール類に対して、一般に0.0005~5mol%使用されることが好ましい。第4級アンモニウム塩の添加後、3~10分後に、トリエチルアミンなどの3級アミン及び分子量調節剤を添加して重合させることが好ましい。3級アミンの添加量は、全ビスフェノール類に対して、0.01~1.0mol%である。また、分子量調節剤の添加量は、全ビスフェノール類に対して、3~10mol%である。

【0015】本発明中の分岐化剤として作用する3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物としては、フロログルシン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシジフェニルエーテル、2,2'-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルメタン、2,4,4'-トリヒドロキシジフェニルメタン、2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2,6-ジメチル-ヘプテン-3、2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-4,6-ジメチル-ヘプタン-2、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、2,6-ビス(2-ヒドロキシ-5-イソプロピルベンジル)-4-イソプロピルフェノール、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、 α 、 α' 、 α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、

1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(3,5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(3,5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン等が例示される。そのうち、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、及び2,4,6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2,6-ジメチル-3-ヘプテンが反応性や取り扱いの容易さから最も好ましい。

【0016】さらに、分岐化剤となる3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物は、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンと、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールとの合計100モル部に対して、3官能以上のフェノール性水酸基を有する化合物を0.2~3.0モル部添加することが好ましい。0.2モル部未満では流動性改善効果が低く、3.0モル部を超えると耐衝撃性が劣ってくる。

【0017】また、本発明では、①6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンと、②4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノールとの使用モル割合は、1:9~9:1が好ましい。6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンが1割未満では、耐熱性が低下すると同時に複屈折改善効果が不十分となる。また、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダンが9割を超えると、極限粘度が0.3dl/g以上の高分子量体を得ることが困難となる。

【0018】これらの反応で合成されたポリカーボネート重合体は、押出成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、湿式成形など公知の成形法で成形可能であるが、光記録媒体用成形材料としては、容易に押出、射出成形ができることが望ましく、特に光記録媒体用の精密成形では極限粘度が0.3~0.5 dl/gの範囲であることが好ましい。

【0019】本発明の光記録媒体用ポリカーボネート成

形材料は、射出成形で成形することが好ましく、その際の流動性は大きすぎても小さすぎても成形性に問題が生じる。例えば高化式フローテスター(280℃、160kgf/cm²、ノズル径1mm×10mm)測定で、15~90×10⁻²cc/secの範囲が好ましい。15×10⁻²cc/sec未満では、流動性が悪く金型への充填不良やフローマークが生じる場合があり、90×10⁻²cc/secを超えると金型剥離不良やソリを生じやすい。

【0020】本発明の光記録媒体用ポリカーボネート成形材料は、一般の光ディスク用ポリカーボネートと同様に高度に精製されたものでなければならない。具体的には、直径50μm以上のダストが実質上検出されず、直径0.5~50μmのダストが3×10⁴以下、無機および有機残留塩素が2ppm以下、残留アルカリ金属が2ppm以下、残存水酸基200ppm以下、残存窒素量5ppm以下、残存モノマー20ppm以下等の基準を可能な限り満たすように精製される。また、低分子量体除去や溶媒除去のため抽出等の後処理が行われる場合もある。

【0021】光記録媒体用ポリカーボネート成形材料は押出や射出成形時に必要な安定性や離型性を確保するため、所望に応じて、ヒンダードフェノール系やホスファイト系酸化防止剤；シリコン系、脂肪酸エステル系、脂肪酸系、脂肪酸グリセリド系、密ろう等天然油脂などの滑剤や離型剤；ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ジベンゾイルメタン系、サリチレート系等の光安定剤；ポリアルキレングリコール、脂肪酸グリセリド等帯電防止剤などを適宜併用してよいものであり、さらにはコスト等から、一般の光記録媒体用ポリカーボネートと性能を損なわない範囲で任意に混合して使用する事も可能である。また、本成形材料を射出成形する場合の成形温度は、流動性の観点から280~380℃が好ましい。

【0022】

【実施例】次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。

【0023】実施例1

8.8%(w/v)の水酸化ナトリウム水溶液58g(以下①)に、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインダン2.46kg(以下SPIと略称、8mol)、4,4'-[1,3-フェニレン(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール11.07kg(以下BPMと略称、32mol)、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン244.8g(以下THPEと略称、0.8mol)及びハイドロサルファイト10gを加え溶解した。これにメチレンクロライド36g(以下②)を加え、15℃に保ちながら攪拌しつつ、ホスゲン5kgを50分かけて吹き込んだ。吹き込み終了後、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド5g(0.022mol)を加え5分間激しく攪拌して反応液を乳化させ、次にp-ターシャールブチルフェノール570g(以下PTBPと略称、3.8mol)を加え、さらに20mlのト

リエチルアミン(0.14mol)を加え、約1時間攪拌し重合させた。重合液を水相と有機相に分離し、有機相をリン酸で中和し、洗液の導電率が $10\mu\text{S}$ 以下になるまで水洗を繰り返した後、精製樹脂液を得た。得られた精製樹脂液を、強攪拌されている 45°C の温水に樹脂液をゆっくり滴下し、溶媒を除去しつつ重合物を固化した。固形物を濾過後、乾燥して白色粉末状重合体を得た。この重合体は、塩化メチレンを溶媒とする濃度 0.5g/dl の溶液の温度 20°C における極限粘度 $[\eta]$ は 0.38dl/g であった。得られた上記重合体を赤外線吸収スペクトルより分析した結果、 1770cm^{-1} 付近の位置にカルボニル基による吸収が認められ、カーボネート結合を有することが確認された。また、 $3650\sim 3200\text{cm}^{-1}$ の位置に水酸基由来の吸収はほとんど認められなかった。このポリカーボネート中のモノマーをGPC分析で測定した場合、いずれのモノマーも 20ppm 以下であった。

【0024】得られたポリカーボネート粉末にステアリン酸モノグリセリド 300ppm を添加し、 $50\mu\text{m}$ ポリマーフィルターを付けたベント付き 50mm 押出機にて 300°C で押出し、溶融ベレット化を行った。得られたベレットを樹脂温度 350°C で、金型温度 100°C で、及び射出圧 29.4MPa の条件で、外径 120mm 、厚さ 1.2mm の円盤を射出成形し、2日間室内放置後 30°C で斜め入射時の複屈折を測定した。押出ベレットについては、流れ値(Q値)を測定し、成形流動性の目安とした。またポリカーボネート粉末について、 $50\mu\text{m}$ 厚のキャストフィルムを作成し、 $300\sim 1100\text{g}$ の荷重をかけ、光弾性感度を測定した。結果を表1に示した。

【0025】実施例2

SPIを $4.93\text{kg}(16\text{mol})$ 、BPMを $8.30\text{kg}(24\text{mol})$ 、THPEを $183.6\text{g}(0.6\text{mol})$ 及びPTBPを $510\text{g}(3.4\text{mol})$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.35dl/g で、赤外線吸収スペクトル分析等よりこの重合体は分岐化度以外は、実施例1と同等の構造を有するポリカーボネート重合体と認められた。結果を表1に示した。

【0026】実施例3

SPIを $6.16\text{kg}(20\text{mol})$ 、BPMを $6.92\text{kg}(20\text{mol})$ 、THPEを

$122.4\text{g}(0.4\text{mol})$ 及びPTBPを $450\text{g}(3.0\text{mol})$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.33dl/g で、赤外線吸収スペクトル分析等よりこの重合体は分岐化度以外は、実施例1と同等の構造を有するポリカーボネート重合体と認められた。結果を表1に示した。

【0027】実施例4

SPIを $8.62\text{kg}(28\text{mol})$ 、BPMを $4.15\text{kg}(12\text{mol})$ 、THPEを $61.2\text{g}(0.2\text{mol})$ 及びPTBPを $360\text{g}(2.4\text{mol})$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.34dl/g で、赤外線吸収スペクトル等よりこの重合体は下記構造単位を有するポリカーボネート重合体と認められた。結果を表1に示した。

【0028】比較例1

実施例1のポリカーボネートの代わりに、市販光記録媒体用2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下BPAと略称)型ポリカーボネート(三菱瓦斯化学(株)製H-4000、 $[\eta]=0.35\text{dl/g}$)を用いて実施例1と同様の試験を行った。結果を表1に示した。

【0029】比較例2

BPMとTHPEを用いず、SPIのみ $12.32\text{kg}(40\text{mol})$ 用い、PTBPを $360\text{g}(2.4\text{mol})$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。ホスゲンとの反応性が悪く重合は進行せず物性評価は出来なかった。

【0030】比較例3

SPIとTHPEを用いず、BPMのみ $13.84\text{kg}(40\text{mol})$ 用い、PTBPを $288\text{g}(1.92\text{mol})$ に変更した以外は実施例1と同様に行った。得られた重合体の極限粘度 $[\eta]$ は 0.35dl/g で、赤外線吸収スペクトル等よりこの重合体は下記構造単位を有するポリカーボネート重合体と認められた。

【0031】比較例4

BPMを用いず、SPIのみ $12.32\text{kg}(40\text{mol})$ 用い、THPEを $122.4\text{g}(0.4\text{mol})$ 及びPTBPを $360\text{g}(2.4\text{mol})$ に変更した以外は、実施例1と同様に行った。ホスゲンとの反応性が悪く重合は進行せず物性評価は出来なかった。

【0032】

【表1】

| No. | BP成分(a) (mol%) | BP成分(b) (mol%) | 分岐化剤 (mol phr) | 延伸性 (mm/kg) | 複屈折 | Q (10 ⁻² cc/a) | 極限粘度 (dl/g) | 外観 |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|-----|------------------------------|----------------|------|
| 実1 | SPI 20 | BPM 80 | THPE 2.0 | 0.8 | 43 | 154 | 0.58 | 良好 |
| 実2 | SPI 40 | BPM 60 | THPE 1.5 | 0.7 | 28 | 95 | 0.35 | 良好 |
| 実3 | SPI 50 | BPM 50 | THPE 1.0 | 0.7 | 26 | 63 | 0.33 | 良好 |
| 実4 | SPI 70 | BPM 30 | THPE 0.5 | 0.6 | 18 | 20 | 0.34 | 良好 |
| 比1 | BPA 100 | | | 1.2 | 90 | 40 | 0.35 | 良好 |
| 比2 | SPI 100 | | | — | — | — | — | 合成不可 |
| 比3 | | BPM 100 | | 1.0 | — | 201 | 0.35 | 反り変形 |
| 比4 | SPI 100 | | THPE 1.0 | — | — | — | — | 合成不可 |

【0033】〔表1の説明〕

複屈折：(株)溝尻光学工業製、自動リアメータ使用。

測定波長：632.8nm。

流れ値(Q値)：島津製作所(株)製高化式フローテスター使用。280℃、160kgf/cm²、ノズル径1mm×10mm条件での単位時間あたりの流量。(単位×10⁻²cc/sec)

光弾性感度：50μmのキャストフィルムに300～1100gの荷重をかけ、エリアソメーターで波長632.8nmにて、光弾性感度を測定。

SPI：6,6'-ジヒドロキシ-3,3',3'-テトラメチル-1,1'-スピロビインデン

BPM：4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)]ビスフェノール

BPA：2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン *

*THPE：1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

PTBP：p-ターシャルブチルフェノール

BP成分(a)：SPIの全ビスフェノールの使用量に対する割合(mol%)

BP成分(b)：BPMの全ビスフェノールの使用量に対する割合(mol%)

極限粘度：0.5g/100cc ジクロロメタン樹脂溶液を20℃、ハギンズ定数0.45で極限粘度[η](dl/g)を求めた。

【0034】

【発明の効果】本発明より、優れた成形性、低複屈折性を両立した光記録媒体用成形材料を提供できる。特に、高密度記録と信頼性が要求される書換可能な光ディスクおよび光磁気ディスクに好適である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

G 1 1 B 7/24

5 2 6

G 1 1 B 7/24

5 2 6 G

(72)発明者 本田 典昭

大阪府豊中市神州町2丁目12番地 三菱瓦
斯化学株式会社大阪工場内

Fターム(参考) 4J029 AA09 AB04 AB07 AC02 AD01

AE05 AE18 BD02 FA07 FC33

GA02 GA65 HA01 HC01 JA091

JC041 JC091 KB17 KB24

KB25 KE09

5D029 KA07 KC07

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the molding material for polycarbonate resin optical recording media by which the birefringence was reduced with the suitable moldability to manufacture optical recording media, such as a compact disk, a laser disc, an optical card, and an MO disk.

[0002]

[Description of the Prior Art] The bisphenol A type polycarbonate came to be widely used as a base material for optical disks recently taking advantage of the features, such as the transparency, thermal resistance, adding-water-proof resolvability, and dimensional stability. However, when a polycarbonate was used for optical disks, there were some troubles.

[0003] The birefringence which weakens substantially the laser beam used for information reading and writing among the performances as an optical disk base is the most important problem, and with material with a large birefringence, an error will increase and it will be inferior in the reliability as a record medium.

[0004] Various polycarbonate resin material aiming at these birefringence reduction is developed. (JP, 60-215020, A, JP, 62-181115, A) However, in the optical disk field to which densification progresses, it was not able to be said that such material was enough as the cure against a birefringence in recent years.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention aims at offering the molding material for optical recording media which was compatible in the outstanding moldability and low form birefringence.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating examination wholeheartedly that this invention persons should solve the conventional technical problem, the branching-ized polycarbonate resin guided from specific bisphenols finds out the good optical recording medium molding material and good bird clapper which combine low form birefringence and a good moldability, and came to complete this invention.

[0007]

[Embodiments of the Invention] That is, this invention is a molding material for optical recording media characterized by providing the following. ** 6 and 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', and 3' - tetramethyl-1 and 1' - Spirobi indan, **4, and 4' -- the compound which has - [1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol and a phenolic hydroxyl group beyond **3 organic functions The limiting viscosity to which a carbonate formation compound is made to come to react Polycarbonate which is 0.3 - 0.5 dl/g.

[0008] As a carbonate formation compound, bisallyl carbonate, such as a phosgene, and diphenyl carbonate, G p-tolyl carbonate, phenyl-p-tolyl carbonate, G p-chlorophenyl carbonate, dinaphthyl carbonate, is mentioned, for example. These compounds can also use two or more kinds, using together.

[0009] Methods, such as a direct reaction (the phosgene method) with the well-known method used in case a polycarbonate is manufactured from bisphenol A [2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane], for example, bisphenols, and a phosgene, or an ester exchange reaction (ester-interchange method) with bisphenols and bisallyl carbonate, can be used for the polycarbonate of this invention.

[0010] the former phosgene method -- setting -- usually -- the bottom of existence of an acid binder and a solvent -- setting -- **6 and 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', and 3' - tetramethyl-1 and 1' - Spirobi indan, **4, and 4' -- the compound which has - [1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol and a phenolic hydroxyl group beyond **3 organic functions, and a phosgene are made to react As an acid binder, the hydroxide of alkali metal, such as a pyridine, and a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, etc. is used, for example. Moreover, as a solvent, a methylene chloride, chloroform, a chlorobenzene, a xylene, etc. are used, for example. Furthermore, in order to promote a condensation polymerization reaction, catalysts, such as a tertiary amine catalyst like a triethylamine and quarternary ammonium salt, are used. Moreover, 1 functional-group compounds, such as phenols expressed with a phenol, p-t-butylphenol, p-cumyl phenol, etc., are added to polymerization-degree regulation as a molecular weight modifier. Furthermore, according to a request, you may carry out small-amount addition of the antioxidants, such as a sodium sulfite and a sodium hydrosulfite. It is usually appropriate for a reaction to consider [0-150-degree C] as the range of 5-40 degrees C preferably. Although reaction time is influenced by reaction temperature, it is usually 10 minutes - 2 hours preferably for 5 minutes to 10 hours. Moreover, it is desirable among a reaction to hold pH of the system of reaction or more to ten.

[0011] on the other hand -- the latter ester-interchange method -- setting -- **6 and 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', and 3' - tetramethyl-1 and 1' - Spirobi indan, **4, and 4' -- the compound which has - [1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol and a phenolic hydroxyl group beyond **3 organic functions, and bisallyl carbonate are mixed, and it is made to react in an elevated temperature under reduced pressure. At this time, you may add 1 functional-group compounds, such as p-t-butylphenol and p-cumyl phenols, as a molecular weight modifier. The phenols originating in this bisallyl carbonate that it was desirable 150-350 degrees C of reactions usually having been preferably performed in the temperature of the range of 200-300 degrees C, and having set the degree of reduced pressure to 1 or less mmHg finally, and it generated according to the ester exchange reaction are made to distill off out of a system. Although reaction time is influenced by reaction temperature, the degree of reduced pressure, etc., it is usually about 1 - 6 hours. It is desirable to perform a reaction under inert gas atmosphere, such as nitrogen and an argon. Moreover, according to a request, you may react by adding an antioxidant.

[0012] the phosgene method and an ester-interchange method -- **6 and 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', and 3' - tetramethyl-1 and 1' - Spirobi indan and **4, and 4' -- the phosgene method is more desirable when the reactivity of - [1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol is taken into consideration

[0013] As a molecular weight modifier of this invention, monohydric phenols are desirable. furthermore, specifically Butylphenol, an octyl phenol, a nonyl phenol, a deca nil phenol, Long-chain alkylation phenols, such as a tetrapod deca nil phenol, a heptadeca nil phenol, and an octadecanyl phenol; Hydroxybenzoic-acid butyl, A hydroxybenzoic-acid octyl, a hydroxybenzoic-acid nonyl, hydroxybenzoic-acid deca nil, Hydroxybenzoic-acid long-chain alkyl ester, such as hydroxybenzoic-acid heptadeca nil; A butoxy phenol, Long-chain alkyloxy phenols, such as an octyloxy phenol, a nonyloxy phenol, a deca nil oxy-phenol, a tetrapod DEKANIRU oxy-phenol, a heptadeca nil oxy-phenol, and octadecanyl oxyphenol, are illustrated.

[0014] When adopting the phosgene method in this invention, in order to react efficiently after a phosgene entrainment end, it is desirable to carry out little addition of the quarternary ammonium salt. Specifically, tetramethyl ammoniumchloride, trimethyl benzyl ammoniumchloride, triethyl benzyl ammoniumchloride, tetraethylammonium star's picture, and tetrapod-n-butyl ammonium iodide etc. is illustrated. Trimethyl benzyl ammoniumchloride and triethyl benzyl ammoniumchloride are [among these] desirable. all the bisphenols for which this quarternary ammonium salt is used -- receiving -- general -- 0.0005 - 5mol% -- being used is desirable. It is desirable to add and carry out the polymerization of tertiary amine and molecular weight modifiers, such as a triethylamine, after addition of quarternary ammonium salt and 3 - 10 minutes. the addition of the third class amine -- all bisphenols -- receiving -- 0.01-1.0-mol% it is . Moreover, the addition of a molecular weight modifier is 3-10-mol% to all bisphenols.

[0015] As a compound which has the phenolic hydroxyl group of three or more organic functions which acts as a branching-ized agent in this invention The phloroglucine, 2 and 4, and - trihydroxy benzophenone, and 4 '2, 4, 4'-trihydroxy FUJIE nil ether, 2 and 2-screw (2, 4-dihydroxy phenyl) propane, 2, 2', 4, a 4'-tetrapod hydroxy diphenylmethane, A 2, 4, and 4'-trihydroxy diphenylmethane, 2, 4, 6-tris (4-hydroxyphenyl) -2, 6-dimethyl-heptene - 3, 2, 4, 6-tris (4-hydroxyphenyl) -4, 6-dimethyl-heptane - 2, 2, 6-screw (2-hydroxy-5-methyl benzyl)-4-methyl phenol, 2, a 6-screw (2-hydroxy-5-isopropyl benzyl)-4-isopropyl phenol, Tetrakis (4-hydroxyphenyl) methane, alpha, alpha', alpha"-tris (4-hydroxyphenyl) - 1, 3, 5-triisopropyl benzene, 4 and 4'-[1-[4-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol, 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1, 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) propane, 1 and 1, 1-tris (2-methyl-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (2-methyl-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3-methyl-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3-methyl-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3-chloro-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3-BUROMO-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3-BUROMO-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl) ethane, 1, 1, and 1-tris (3-fluoro-4-hydroxyphenyl) methane, 1, 1, and 1-tris (3, 5-difluoro-4-hydroxyphenyl) methane, 1 and 1, 1-tris (3, 5-difluoro-4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl)-1-phenylmethane etc. is illustrated. Among those, 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane, 4, and 4'-[1-[4-[1-(4-hydroxyphenyl)-1-methylethyl] phenyl] ethylidene] bisphenol and 2 and 4, 6-tris (4-hydroxyphenyl) -2, and a 6-dimethyl-3-heptene are the most desirable from reactivity or the ease of handling.

[0016] Furthermore, the compound which has the phenolic hydroxyl group of three or more organic functions used as a branching-ized agent ** 6 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - 1 1'-Spirobi indan, ** It is the compound which has the phenolic hydroxyl group of three or more organic functions to a total of 100-mol section with 4 and 4'-[1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol 0.2-3.0 It is desirable to carry out mol section addition. 0.2 In under the mol section, if a fluid improvement effect is low and exceeds the 3.0-mol section, shock resistance is inferior.

[0017] moreover -- this invention -- **6 and 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', and 3' - tetramethyl-1 and 1' - Spirobi indan, and **4 and 4' -- the use mol rate with - [1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol -- 1:9-9:1 It is desirable. 6 6'-dihydroxy - 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - At the less than ten percent, 1 and a 1'-Spirobi indan become inadequate [a birefringence improvement effect] at the same time thermal resistance falls. 6 Moreover, 6'-dihydroxy [It becomes difficult to acquire the above high molecular weight object.] - 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - Limiting viscosity is 0.3 dl/g when 1 and a 1'-Spirobi indan exceed 90 percent.

[0018] Although the polycarbonate polymer compounded at these reactions can be fabricated by the well-known fabricating method, such as extrusion molding, injection molding, blow molding, compression molding, and a wet compaction, as a molding material for optical recording media, it is desirable that extrusion and injection molding can be done easily, and limiting viscosity

by the precision fabrication for optical recording media especially It is desirable that it is the range of 0.3 - 0.5 dl/g.

[0019] As for the polycarbonate molding material for optical recording media of this invention, fabricating with injection molding is desirable, and even if the fluidity in that case is too large and it is too small, a problem produces it in a moldability. For example, the range of 15 - 90x10⁻² cc/sec is desirable at quantity-ized formula flow-tester (280 **, 160 kgf/cm², diameter of nozzle 1mm x10mm) measurement. if a fluidity is bad, the short shot and the flow mark to metal mold may arise in less than 15x10 to 2 cc/sec and 90x10⁻² cc/sec is exceeded -- metal mold -- it is easy to produce poor ablation and a camber

[0020] The polycarbonate molding material for optical recording media of this invention had to be highly refined like the general polycarbonate for optical disks. Specifically, the dust dust with a diameter of 50 micrometers or more is not detected on parenchyma, but is [dust] the diameter of 0.5-50 micrometers is 3x10⁴. Hereafter, inorganic and an organic residual chlorine are refined so that 2 ppm or less and remains alkali metal may fulfill the criteria 2 ppm or less, the residual hydroxyl group of 200 ppm or less, the residual nitrogen volume of 5 ppm or less, not more than residual monomer 20ppm, etc. as much as possible. Moreover, after treatment, such as extraction, may be performed for low-molecular-weight object removal or solvent removal.

[0021] In order that the polycarbonate molding material for optical recording media may secure stability and a mold-release characteristic required at the time of extrusion or injection molding, It responds to a request. A hindered phenol system and a phosphite system antioxidant; silicon system, Lubricant and release agents, such as natural oil fat, such as a fatty-acid-ester system, a fatty-acid system, a fatty-acid glyceride system, and a dense wax; A benzotriazol system, Light stabilizers, such as a benzophenone system, a dibenzoylmethane system, and a salicylate series; A polyalkylene glycol, It is also possible to use it, not using together antistatic agents, such as a fatty-acid glyceride, etc. suitably, and mixing arbitrarily from cost etc. further in the range which does not spoil the general polycarbonate for optical recording media and a general performance. Moreover, the molding temperature in the case of carrying out injection molding of this molding material has desirable 280 - 380 ** from a fluid viewpoint.

[0022]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0023] 18.8% (w/v) of examples In 58l. of sodium-hydroxide solution, they are 6 and 6'-dihydroxy. - 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - 1 1'-Spirobi indan 2.46kg (Following SPI, an abbreviated name, eight mols), 4 and 4'-[1 and 3-phenylene (1-methyl ethylidene)] bisphenol 11.07kg (Following BPM, abbreviated-name, and 32 mols), 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) ethane 244.8g (Following THPE, an abbreviated name, 0.8 mols) and sodium-hydrosulfite 10g In addition, it dissolved. It is phosgene 5kg, agitating adding 36l. of methylene chloride to this, and keeping at 15 degrees C. It blew in over 50 minutes. After an entrainment end, triethyl benzyl ammoniumchloride 5g (0.022 mols) is added, agitate violently for 5 minutes, reaction mixture is made to emulsify, next, p-TASHARU butylphenol 570g (Following PTBP, an abbreviated name, 3.8 mols) is added, and it is a 20 moreml triethylamine (0.14 mols). In addition, it agitated for about 1 hour, and the polymerization was carried out.

Polymerization liquid was divided into the aqueous phase and the organic phase, the organic phase was neutralized by the phosphoric acid, and after repeating rinsing until the conductivity of a washings became below 10microS, refining resin liquid was obtained. Resin liquid was slowly dropped at the 45-degree C warm water strong-stirred in the obtained refining resin liquid, and the polymerization object was solidified, removing a solvent. After filtering a solid, it dried and the white powdered polymer was obtained. The limiting viscosity [eta] in the temperature of 20 degrees C of the solution of concentration 0.5 g/dl with which this polymer uses a methylene chloride as a solvent was 0.38 dl/g. As a result of analyzing the obtained above-mentioned polymer from an infrared absorption spectrum, absorption by the carbonyl group was accepted in the position of the 1770cm⁻¹ neighborhood, and having carbonate combination was checked. Moreover, most absorption of the hydroxyl-group origin was not accepted in the position of 3650-3200cm⁻¹. Any monomer is 20 ppm when the monomer in this polycarbonate is measured by GPC analysis. It was the following.

[0024] Stearin acid monoglyceride 300ppm were added to the obtained polycarbonate powder, it extruded at 300 degrees C with 50mm extruder with a vent which attached 50-micrometer polymer filter, and melting pelletizing was performed. The obtained pellet was carried out at the resin temperature of 350 degrees C, injection molding of the disk with an outer diameter [of 120mm] and a thickness of 1.2mm was carried out on condition that 100 degrees C of die temperatures, and injection pressure 29.4MPa, and the birefringence at the time of after [the neglect in / two day / mesoeicum] 30-degree oblique incidence was measured. About the extrusion pellet, the flow value (Q value) was measured and it considered as the standard of a forming fluidity. Moreover, the cast film of 50-micrometer ** is created about polycarbonate powder, and it is 300-1100g. The load was applied and photoelastic sensitivity was measured. The result was shown in Table 1.

[0025] Example 2SPI 4.93kg (16 mols) and BPM 8.30kg (24 mols) and THPE were performed like the example 1 except having changed 183.6g (0.6 mols) and PTBP into 510g (3.4 mols). The limiting viscosity [eta] of the obtained polymer is 0.35 dl/g, and this polymer was accepted to be the polycarbonate polymer which has structure equivalent to an example 1 from infrared-absorption-spectrum analysis etc. except the degree of branching-izing. The result was shown in Table 1.

[0026] Example 3SPI 6.16kg (20 mols) and BPM 6.92kg (20 mols) and THPE were performed like the example 1 except having changed 122.4g (0.4 mols) and PTBP into 450g (3.0 mols). The limiting viscosity [eta] of the obtained polymer is 0.33 dl/g, and this polymer was accepted to be the polycarbonate polymer which has structure equivalent to an example 1 from infrared-absorption-spectrum analysis etc. except the degree of branching-izing. The result was shown in Table 1.

[0027] Example 4SPI 8.62kg (28 mols) and BPM 4.15kg (12 mols) and THPE were performed like the example 1 except having changed 61.2g (0.2 mols) and PTBP into 360g (2.4 mols). The limiting viscosity [eta] of the obtained polymer is 0.34 dl/g, and

this polymer was accepted to be the polycarbonate polymer which has the following structural unit from the infrared absorption spectrum etc. The result was shown in Table 1.

[0028] Instead of the polycarbonate of example of comparison 1 example 1, 2 for commercial optical recording media and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane (Following BPA and abbreviated name) type polycarbonate (the Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc. make H-4000, $[\eta] = 0.35$ dl/g) was used, and the same examination as an example 1 was performed. The result was shown in Table 1.

[0029] Example 2BPM of comparison THPE is not used but it is SPI. It was accepted, 12.32kg (40 mols) was used, and it carried out like the example 1 except having changed PTBP into 360g (2.4 mols). Bad, the polymerization did not advance and physical-properties evaluation was not able to do reactivity with a phosgene.

[0030] Example of comparison 3SPI THPE is not used but it is BPM. It is accepted, 13.84kg (40 mols) is used, and it is 288g (1.92 mols) about PTBP. It carried out like the example 1 except having changed. The limiting viscosity $[\eta]$ of the obtained polymer is 0.35 dl/g, and this polymer was accepted to be the polycarbonate polymer which has the following structural unit from the infrared absorption spectrum etc.

[0031] Example of comparison 4BPM It does not use but is SPI. It was accepted, 12.32kg (40 mols) was used, and THPE was performed like the example 1 except having changed 122.4g (0.4 mols) and PTBP into 360g (2.4 mols). Bad, the polymerization did not advance and physical-properties evaluation was not able to do reactivity with a phosgene.

[0032]

[Table 1]

| No. | BP成分(a) (mol%) | BP成分(b) (mol%) | 分岐化剤 (mol phr) | 光弾性 (nm/kg) | 複屈折 | Q (10 ⁻² cc/s) | 極限粘度 (dl/g) | 外観 |
|-----|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|-----|------------------------------|----------------|------|
| 実1 | SPI 20 | BPM 80 | THPE 2.0 | 0.8 | 43 | 154 | 0.38 | 良好 |
| 実2 | SPI 40 | BPM 60 | THPE 1.5 | 0.7 | 28 | 95 | 0.35 | 良好 |
| 実3 | SPI 50 | BPM 50 | THPE 1.0 | 0.7 | 25 | 63 | 0.33 | 良好 |
| 実4 | SPI 70 | BPM 30 | THPE 0.5 | 0.6 | 18 | 20 | 0.34 | 良好 |
| | | | | | | | | |
| 比1 | BPA 100 | | | 1.2 | 90 | 40 | 0.35 | 良好 |
| 比2 | SPI 100 | | | — | — | — | — | 合成不可 |
| 比3 | | BPM 100 | | 1.0 | — | 201 | 0.35 | 反り変形 |
| 比4 | SPI 100 | | THPE 1.0 | — | — | — | — | 合成不可 |

[0033] [Explanation of Table 1]

Birefringence: The product made from **** Optical Industry, automatic ellipsometer use. Measurement wavelength: 632.8nm.

Flow value (Q value): Quantity-ized formula flow-tester use by Shimadzu Corp. 280 **, 160 kgf/cm², the flow rate around unit time in diameter of nozzle 1mm x10mm conditions. (Unit x10⁻² cc/sec)

Photoelastic sensitivity: It is 300-1100g to a 50-micrometer cast film. A load is applied and it is the wavelength of 632.8nm at an ellipsometer. Photoelastic sensitivity is measured.

SPI : 6,6'-dihydroxy [: 4 and 4'-[1 and 3-phenylene screw (1-methyl ethylidene)] bisphenol BPA : 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane THPE:] - 3, 3, 3', 3'-tetramethyl - 1,1'-Spirobi indan BPM 1, 1, and 1-tris (4-hydroxyphenyl) Ethane PTBP:p-TASHARU butylphenol BP (component a):SPI Rate (mol%) BP (component b):BPM to the amount of all the bisphenols used The rate over the amount of all the bisphenols used Limiting viscosity: (mol%) 0.5g / 100 cc Dichloromethane resin solution. It asked for limiting viscosity $[\eta]$ (dl/g) with 20 degrees C and the Huggins constant 0.45.

[0034]

[Effect of the Invention] From this invention, the molding material for optical recording media which was compatible in the outstanding moldability and low form birefringence can be offered. It is suitable for the rewritable optical disk and rewritable magneto-optic disk as which high-density record and reliability are required especially.

[Translation done.]